

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. April 2003 (24.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/033556 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 220/52,
220/54, 2/00, 2/10, 8/48, C08J 9/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11487

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2002 (15.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 50 484.5 16. Oktober 2001 (16.10.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): STEIN, Peter [DE/DE]; Waldstrasse 48E, 64319 Pfungstadt (DE). RITTER, Helmut [DE/DE]; Rotdornweg 37, 42111 Wuppertal (DE). SCHWARZ-BARAC, Sabine [DE/DE]; Am Gonsenheimer Spiess 18, 55122 Mainz (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SUBSTITUTED POLYMETHACRYLIMIDES FROM POLY-ALKYLMETHACRYLAMIDE-CO-ALKYLMETHACRYLATES, USING CYCLODEXTRINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUBSTITUIERTEN POLYMETHACRYLIMIDEN AUS POLY-ALKYLMETHACRYLAMID-CO-ALKYLMETHACRYLATEN UNTER VERWENDUNG VON CYCLODEXTRINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing substituted polymethacrylimides by the intramolecular reaction of polymers, said polymers being produced from water-insoluble and optionally water-soluble monomers by the radical polymerisation of monomers in water, which acts as the diluent, whereby the water-insoluble or slightly water-soluble monomers are polymerised in the form of complexes of a) cyclodextrins and compounds containing cyclodextrin structures. The substituted polymethacrylimides are synthesised by a thermal treatment of the copolymers.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von substituierten Polymethacrylimiden durch intramolekulare Umsetzung von Polymeren hergestellt aus wasserunlöslichen und gegebenenfalls wasserlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomere in Wasser als Verdünnungsmittel, wobei die wasserunlöslichen bzw. gering wasserlöslichen Monomere in Form von Komplexen aus a) Cyclodextrinen und Cyclodextrinstrukturen enthaltenen Verbindungen polymerisiert werden. Die substituierten Polymethacrylimide werden durch eine thermische Behandlung der Copolymere synthetisiert.



WO 03/033556 A1

Verfahren zur Herstellung von substituierten Polymethacrylimiden aus Poly-Alkylmethacrylamid-co-alkylmethacrylaten unter Verwendung von Cyclodextrinen

Technisches Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimiden durch Thermolyse eines Copolymeren eines gering wasserlöslichen und eines wasserunlöslichen Monomers, welches durch radikalische Polymerisation in einem wasserhaltigen Verdünnungsmittel in Gegenwart von Cyclodextrinen hergestellt wird.

Stand der Technik

Polymethacrylimide finden in zwei Formen der Derivatisierung großtechnische Anwendung. Zum einen ist hier das Poly-N-methylmethacrylimid (PMMI) zu nennen, welches unter dem Handelsnamen PLEXIMID[®] erhältlich ist. PMMI ist ein hochwärmeformbeständiger, transparenter Kunststoff mit hoher UV Stabilität. PMMI findet als spritzgießbare Formmasse Anwendung z.B. im Automobilbereich. Bei dem zweiten großtechnisch verfügbaren Polymethacrylimidtyp handelt es sich um die unsubstituierte Variante, d.h. es liegt keine N-Alkylierung vor. Dieses wird daher einfach als Polymethacrylimid (PMI) bezeichnet. Die Herstellung erfolgt im Gußverfahren, weshalb PMI im Gegensatz zu PMMI hohe Polymerisationsgrade besitzt und nicht mehr schmelzbar ist. PMI findet als hochwärmeformbeständiger, kriechfester Schaum breite Anwendung bei Sandwichkonstruktionen im Transportwesen und ist unter dem Handelsnamen ROHACELL[®] erhältlich.

Die Herstellung einer Poly-N-methylmethacrylimid-Formmasse erfolgt durch eine polymeranaloge Umsetzung einer Polymethylmethacrylat-Formmasse mit Methylamin in einem Extruder.

Polymethacrylimidschaum wird dagegen im Kammerverfahren hergestellt. Hierbei werden die Monomere Methacrylsäure und Methacrylnitril mit Initiatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls anderen Additiven in eine Kammer gefüllt, die aus Glas und/oder Metallplatten besteht, die mit einer Dichtschnur auf einem bestimmten Abstand gehalten werden. Die verschlossene, gefüllte Kammer wird in einem Wasserbad mit definierter Temperatur versenkt und das erhaltene Copolymerisat in einem zweiten Schritt durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 150°C und 250°C in ein Polymethacrylimid umgesetzt und gleichzeitig geschäumt. Problematisch ist hierbei, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methacrylsäure wesentlich höher ist, als die von Methacrylnitril, weshalb während der Polymerisation zuerst die Methacrylsäure bevorzugt reagiert. Eine heterogene Polymerkette ist die Folge. Weiterhin ist die Wärmeabführung der Polymerisationswärme beim Kammerverfahren schwierig. Vor allem mit steigender Dicke der Dichtschnur (>20 mm) kann bei unzureichender Wärmeabfuhr oder zu hoher Polymerisationstemperatur eine unkontrollierte Polymerisation eintreten, die eine Zerstörung des Materials zu Folge hat. Die gewählten Polymerisationstemperaturen müssen daher so niedrig sein, daß die Polymerisationsdauer je nach Dicke mehr als eine Woche betragen kann. Die oben beschriebene Herstellung aus Methacrylsäure und Methacrylnitril verbietet ferner die Substitution der Monomereinheiten am Stickstoffatom der Polymethacrylimidmonomereinheit.

Aufgabe

Aufgabe ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimid-schäumen zu entwickeln, welches eine ausreichende Wärmeabführung gewährleistet und damit die Herstellung größerer Mengen in kurzer Zeit möglich macht. Ferner soll das Verfahren die Möglichkeit der Substitution am Stickstoffatom der Polymethacrylimidmonomereinheit gewährleisten, um die Materialeigenschaften durch die Wahl der Seitenketten gezielt zu beeinflussen. Nicht zuletzt sollen im Rahmen des Verfahrens Monomere zur Reaktion gebracht werden, die im Gegensatz zu dem Comonomerpaar Methacrylsäure/Methacrylnitril über eine vergleichbare Reaktivität verfügen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen daher vorzugsweise Monomere verwendet werden, die ideal statistische Copolymere liefern ($r_1 \approx 1$, $r_2 \approx 1$, r_1 bzw. r_2 sind hierbei die Copolymerisationsparameter) oder sogar zu alternierenden Copolymerisaten neigen ($r_1; r_2 \approx 0$).

Lösung

Durch die Abkehr von der oben beschriebenen Massepolymerisation zu einer Polymerisation in wäßriger Phase unter Anwesenheit von Cyclodextrinen können die oben genannten Aufgaben gelöst werden.

Die radikalische Polymerisation von Monomeren in wäßrigen Lösungen ist von besonderem technischen Interesse. Voraussetzung für eine Lösungspolymerisation der Monomeren ist jedoch, daß sich die Monomeren in dem jeweils eingesetzten Lösemittel auch lösen. So ist es beispielsweise nicht möglich, unpolare Monomere nach Art einer Lösungspolymerisation in Wasser zu polymerisieren. Wasserlösliche Monomere, wie Acrylsäure oder Maleinsäure, werden industriell nach dem Verfahren der Lösungspolymerisation in Wasser herge-

stellt. Die Copolymerisation von beispielsweise Acrylsäure mit wasserunlöslichen Monomeren ist daher in wäßrigem Medium nicht möglich.

Nach dem Verfahren der Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisation werden ebenfalls wasserlösliche Monomere radikalisch polymerisiert. Diese Methode versagt allerdings auch dann, wenn größere Mengen an wasserunlöslichen Monomeren in der Ölphase polymerisieren, so daß praktisch keine Copolymerisation eintritt.

Auch bei der Massepolymerisation von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Monomeren ist es notwendig, daß die unterschiedlichen Monomeren miteinander verträglich sind, um einheitliche Polymerisate zu erhalten. Dies ist bei Comonomeren mit stark unterschiedlicher Polarität jedoch nicht gewährleistet. Auch bei anderen Polymerisationstechniken wie der Fällungspolymerisation, ist die Unverträglichkeit von wasserunlöslichen Monomeren mit den wäßrigen Medien oftmals ein entscheidender Nachteil.

Aus dem Stand der Technik ist außerdem bekannt, daß Cyclodextrine als organische Wirt-Moleküle dienen können und in der Lage sind, ein oder zwei Gastmoleküle unter Bildung supramolekularer Strukturen aufzunehmen, vgl. W. Saenger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, 19, 344 und G. Wenz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 803-822.

Aus WO 97/09354 ist bekannt, daß man die Polymerisation von wasserunlöslichen und gegebenenfalls wasserlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation in einem Verdünnungsmittel durchführen kann. Die wasserunlöslichen oder höchstens bis 20 g/l bei 20°C löslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren werden in Form von Komplexen aus a) Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenen Verbindungen und b) bzw. c) den ethyle-

nisch ungesättigten Monomeren im Molverhältnis $a : (b + c)$ von 1 : 1 bis 10 : 1 eingesetzt bzw. in Gegenwart von bis zu 5 mol bezogen auf 1 mol der Monomere $(b + c)$ an Cyclodextrin und/oder an Cyclodextrinstrukturen enthaltenen Verbindungen polymerisiert. Der molare Anteil an Cyclodextrin kann im Dosierverfahren auch kleiner als 1 sein.

Als Cyclodextrine kommen die in den oben genannten Literaturstellen beschriebenen α -, β -, γ - und δ -Cyclodextrine in Betracht. Sie werden beispielsweise durch enzymatischen Abbau von Stärke gewonnen und bestehen aus 6 bis 9 D-Glucoseeinheiten, die über eine α -1,4-glykosidische Bindung miteinander verknüpft sind. α -Cyclodextrin besteht aus 6 Glucose-Molekülen. Unter Cyclodextrinstrukturen enthaltenen Verbindungen sollen Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit reaktiven Verbindungen verstanden werden, z.B. Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Styroloxid, Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit Alkylierungsmitteln, z.B. C_1 – bis C_{22} – Alkylhalogeniden, z.B. Methylchlorid, Ethylchlorid, Butylchlorid, Ethylbromid, Butylbromid, Laurylchlorid, Stearylchlorid oder Behenylchlorid und Dimethylsulfat. Eine weitere Modifizierung von Cyclodextrinen ist auch durch Umsetzung mit Chloressigsäure möglich. Derivate von Cyclodextrinen, die Cyclodextrinstrukturen enthalten, sind auch durch enzymatische Verknüpfung mit Maltose-Oligomeren erhältlich. Beispiele für Umsetzungsprodukte der oben angegebenen Art sind Dimethyl- β -Cyclodextrin, Hydroxypropyl- β -cyclodextrin und Sulfonatopropyl-hydroxypropyl- β -cyclodextrin. Von den Verbindungen der Gruppe (a) verwendet man bevorzugt α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin und/oder 2,6-Dimethyl- β -Cyclodextrin.

Die Gruppe b) der einzusetzenden verzweigten Alkylestermethacrylate umfaßt neben tert-Butylmethacrylat z.B. auch iso-Propylmethacrylat, sec-

Butylmethacrylat und längerkettige Methacrylate als mögliche Monomere, die vorzugsweise bis zu zehn Kohlenstoffatome in der Seitenkette enthalten, die verzweigt oder nicht verzweigt sein kann und wobei als Seitenkette der Alkylrest zu verstehen ist, der mit Methacrylsäure verestert ist.

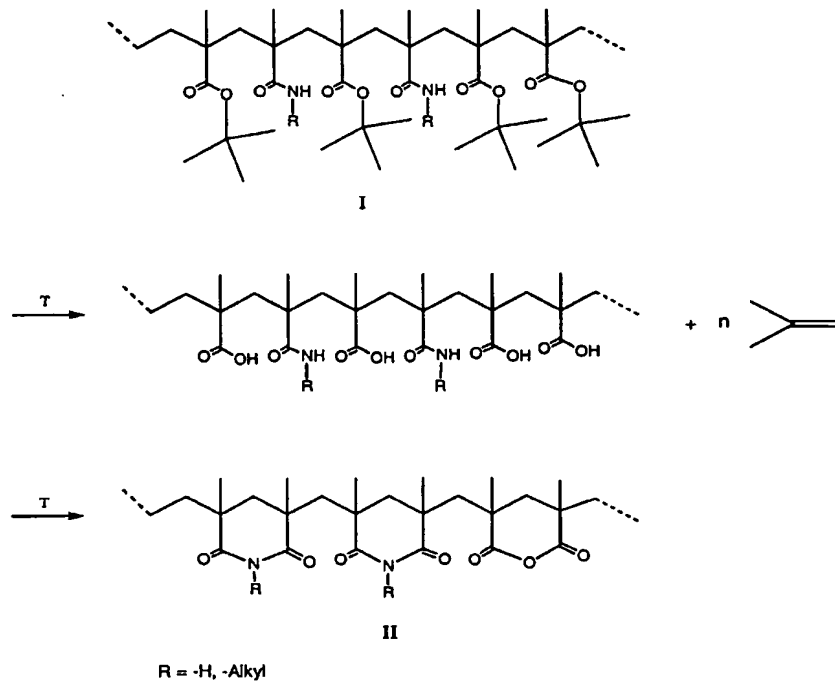
Dies schließt auch die entsprechenden Alkylesteracrylate ein. Die Monomere der Gruppe b) können copolymerisiert werden mit einem oder mehreren wasserunlöslichen Monomeren der Gruppe c), nämlich diversen N-alkylsubstituierten Methacrylamiden. Hierzu zählen z.B. N-Octylmethacrylamid, N-Nonylmethacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, N-Methacrylamidocaprinsäure, N-Methacrylamidoundecansäure, N-Hydroxyethylacrylamid und N-Hydroxyethylen-methacrylamid.

Die Copolymere werden nach dem in WO 97/09354 beschriebenen Verfahren hergestellt. Neben den N-alkylsubstituierten Methacrylamiden sind erfindungsgemäß auch diverse Methacryloyl-Derivate von Aminosäuren geeignet, wie beispielsweise Methacryloylphenylalaninalkylester, Methacryloyltyrosinalkylester, Methacryloylmethioninalkylester. Die Ausbeute der Polymerisation kann quantitativ erfolgen oder aber auch durch Abkühlen, Zugabe eines Initiators oder durch starkes Verdünnen beliebig zwischen 0 und 100 % variiert werden.

Durch Copolymerisation der Monomer der Gruppe (b) und/oder (c) mit einem oder mehreren weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Gruppe (b) und/oder (c) können die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Polymere variiert werden.

Durch nachhaltiges Erhitzen des Copolymeren auf 100 – 300 °C, gegebenenfalls unter Stickstoff-Atmosphäre oder Vakuum, erhält man durch thermische syn-Eliminierung Isobuten bzw. andere leichtflüchtige Eliminierungsprodukte aus den tert-Butylester-Einheiten bzw. den Alkylester-Einheiten. Es resultiert ein Polymer mit Imid-, Anhydrid-, Amid- und restlichen Alkylester-Einheiten.

Mit fortschreitender Reaktionsdauer reagieren benachbarte Amid- und Carbonsäure-Funktionen miteinander unter Abspaltung von Wasser zu Imid-Einheiten.

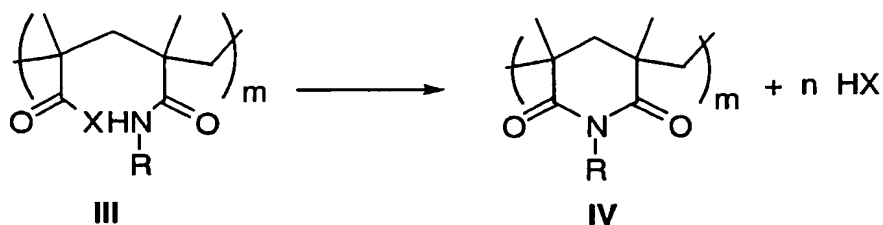


Die thermische Eliminierung ist bei Polyalkylmethacrylaten mit den Resten tert-Butyl, iso-Propyl und sec-Butyl gegenüber der Depolymerisation favorisiert. Die Bildung von Methacrylsäure- und/oder Methacrylsäureanhydrid-Einheiten verhindert die Depolymerisation und somit den Abbau zu den jeweiligen Monomeren, vgl. G.Scott, Polymer Degradation and Stabilisation, 1. Polymers and Polymerisation, University Press, Cambridge, GB, 1985).

Die Freisetzung von Isobuten kann auch durch Entschützung der Carbonsäure durch photogenerierte Säure PAG katalysiert werden, vgl. Chem. Mater. 1996, 8, 2282-2290.

Ebenso kann die Eliminierung durch saure Hydrolyse erfolgen, vgl. K. Matsmoto et al., J. Polym. Sci Part A Polym. Chem. 2001, Vol. 39, 86-92.

Die Darstellung von Polymethacrylimiden aus Methacrylamid-Copolymeren (siehe III) durch Abspaltung kleiner Moleküle wurde bereits in Makromolekulare Chemie 1966, 96, 227 beschrieben.



R = -H, -Alkyl

X = -Hal, -O-Alkyl, -NH₂, -NH-Alkyl, -OH

Die polymeranaloge Umsetzung von Polymethacrylsäureanhydrid mit primären Aminen führt über obige Zwischenstufe III zu Polymethacrylimiden IV, vgl. DBP1165861 (1960) Röhm & Haas GmbH CV.A. 61 (1964) 3231n und EP926269 (1961) Röhm & Haas GmbH C.A. 59 (1963) 10261e.

Aus US 3.632.797 ist bekannt, daß man durch Behandlung von Polymeren mit Säure- oder Anhydrid-Einheiten mit Amid, Sulfonamid oder Phosphonamid bei 150 – 250°C Polyimide mit hohem Glasübergangspunkt herstellen kann. Polyacrylsäure wird hier in einem Acetamid-Wasser-Gemisch gelöst und das Wasser bei 130°C abdestilliert. Nach circa 3 h bei 190°C erhält man Polyacrylimide mit einem Imidisierungsgrad von 80 %. Nach dem gleichen Verfahren wurde Polymethacrylimid synthetisiert.

In JP 05222262 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimiden ausgehend von Polymethacrylsäureanhydrid mit (fluoriertem) Anilin bei 150 – 250°C beschrieben. Die verbliebenen Säuregruppen werden mit Trimethoxymethan verestert. Das hier eingesetzte Polymethacrylsäureanhydrid wird durch

Dehydratisierung von Polymethacrylsäure hergestellt. Es wird ein Imidisierungsgrad von 50 % erreicht.

Aus J. Pol. Sci., Part A2, Vol. 2. 2385-2400 ist bekannt, daß man PMSA, welches in Substanzpolymerisation oder in Lösungspolymerisation mit Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bei Temperaturen von -50 bis 80°C hergestellt wurde, mit einem Überschuß an wässrigem Ammoniak bei Raumtemperatur in ein Poly(methacrylsäure-co-methacrylamid) überführen kann. Die thermische Zersetzung von Polymethacrylsäureanhydrid beginnt bei $172 - 175^{\circ}\text{C}$.

Desweiteren ist in der Literatur die Synthese von Polymethacrylimiden ausgehend von Polymethylmethacrylaten mit Cyclohexylamin oder Methylamin in Xylol unter Druck bei 250°C bekannt, vgl. Macromol. Chem. Phys., 2000, 201, 2826 – 2837. Hier werden Molekulargewichte um $12\,000\text{ g/mol}$ erreicht.

Eine Variante dieser Synthese beschreiben die Autoren in Macromol. Chem. Phys. 2000, 201, 2838-2844. Hier werden äquimolare Anteile an Methacrylsäure und Cyclohexylamin in Dioxan gelöst. Das entstehende Ammoniummethacrylat wird abfiltriert und in Chloroform mit AIBN bei 60°C homopolymerisiert. Das Polymere liefert nach thermischer Behandlung in Xylol bei 250°C unter Druck einen Imidisierungsgrad von 35 - 50 %. Durch Umsetzung von Polymethylmethacrylat erreichen sie nach der gleichen thermischen Behandlung einen Imid-Anteil von 40 - 45 % und einen Amid-Anteil von 10 – 20 %.

Das durch thermische Eliminierung freigesetzte Isobuten agiert als Treibmittel. Führt man die Reaktion in dünner Schicht durch, so diffundiert das Treibmittel ab und man erhält blasenfreie, farblose Filme, vgl. Angew. Makromol. Chem., II, 1970, 119, 91-108. Eine Schäumung des Polymeren kann man nur in Blockform beobachten.

Die hier im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebene thermische Umsetzung der mittels Cyclodextrin in Wasser hergestellten Copolymere besitzt im Vergleich zu dem Stand der Technik folgende Vorteile:

Isobuten wird thermisch freigesetzt und ist gleichzeitig ein Treibmittel zur Schaumbildung und es muß daher nicht, wie zum Beispiel Harnstoff, zugesetzt werden. Zur Steuerung des Porenvolumens können allerdings übliche Treibmittel wie Azodicarbonamid oder Harnstoff dennoch zugesetzt werden und somit die Dichten der Schäume in beliebiger Weise variiert werden. Die Menge an zugesetztem Treibmittel beträgt üblicherweise 0 – 20 Gew.-%, kann aber auch bis zu 50 Gew% betragen.

Es kann bei der Synthese der Copolymere auf organische Lösungsmittel verzichtet werden. Es handelt sich um ein umweltfreundliches Verfahren. Das eingesetzte Cyclodextrin kann zurückgewonnen werden.

Die Reaktion kann unter Normaldruck und ohne Zusatz von Lösungsmitteln wie Xylol oder Lösungsmittelgemischen wie Wasser/Acetamid durchgeführt werden.

Gegenüber dem bekannten Masseverfahren ist eine gute Wärmeabführung über die Wasserphase gegeben. Durch die Komplexierung der Monomere mit Cyclodextrinen in der Wasserphase ist außerdem der Dampfdruck der Monomere stark erniedrigt, dadurch ist die Arbeitssicherheit erhöht.

Die Polymerisation der wasserunlöslichen oder höchstens bis 20 g/l bei 20°C löslichen Monomere, wie beispielsweise tert.-Butylmethacrylat mit einer Wasserlöslichkeit von 0,34 g/l bei 20°C, und gegebenenfalls der wasserlöslichen

Monomere, wie beispielsweise Propylmethacrylamid mit einer Wasserlöslichkeit von 105 g/l bei 20°C oder Methacrylamid mit einer Wasserlöslichkeit von 202 g/l bei 20°C, erfolgt nach Art einer Lösungs- oder Fällungspolymerisation in einem wäßrigen Medium, vorzugsweise in Wasser. Unter wäßrigem Medium sollen im vorliegenden Zusammenhang Mischungen aus Wasser und damit mischbare organische Flüssigkeiten verstanden werden. Mit Wasser mischbare, organische Flüssigkeiten sind beispielsweise Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, alkoxylierte C₁ – bis C₂₀ – Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und Butanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder auch Mischungen der genannten Lösemittel. Falls die Polymerisation in Mischungen aus Wasser und mit Wasser mischbaren Lösemitteln erfolgt, so beträgt der Anteil an mit Wasser mischbaren Lösemitteln in der Mischung bis zu 45 Gew.-%. Vorzugsweise wird die Polymerisation jedoch in Wasser durchgeführt.

Die Lösungs- bzw. Fällungspolymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise unter Sauerstoffausschluß bei Temperaturen von 10 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 140°C. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise dosiert man zumindest einen Teil der Monomeren, Initiatoren und gegebenenfalls Regler während der Polymerisation gleichmäßig in das Reaktionsgefäß zu. Die Monomeren und der Polymerisationsinitiator können jedoch bei kleineren Ansätzen im Reaktor vorgelegt und polymerisiert werden, wobei man gegebenenfalls durch Kühlen für eine ausreichend schnelle Abfuhr der Polymerisationswärme sorgen muß.

Als Polymerisationsinitiatoren kommen die bei radikalischen Polymerisationen üblicherweise verwendeten Verbindungen in Betracht, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale liefern, wie z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindun-

gen. Beispiele für Initiatoren sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxodicarbonat, Dilaurylperoxid, Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert-Butylperneodecanoat, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Azoisobutyronitril, 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis(cyanovaleriansäure). Die Initiatoren werden üblicherweise in Mengen bis zu 15, vorzugsweise 0,02 bis 10 Gew-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren eingesetzt.

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. Auch die Anwendung der bekannten Redoxkatalysatoren, bei denen die reduzierende Komponente im molaren Unterschuß angewendet wird, sind geeignet. Bekannte Redoxkatalysatoren sind beispielsweise Salze von Übergangsmetallen wie Eisen-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid, Mangan-II-acetat, Vanadin-III-acetat. Als Redoxkatalysatoren kommen weiterhin reduzierend wirkende Schwefelverbindungen, wie Sulfite, Bisulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen oder reduzierend wirkende Phosphorverbindungen, in denen der Phosphor eine Oxidationszahl von 1 bis 4 hat, wie beispielsweise Natriumhypophosphit, phosphorige Säure und Phosphite in Betracht.

Um das Molekulargewicht der Polymerisate zu steuern, kann man die Polymerisation gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern durchführen. Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Hydroxylammoniumsulfat und Hydroxylammoniumphosphat. Weiterhin können Regler eingesetzt werden, die Schwefel in organisch gebundener Form enthalten, wie SH-Gruppen aufweisende organische Verbindungen wie Thioglykoles-

sigsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercapto-
butanol, Mercaptohexanol, Dodecylmercaptan und tert-Dodecylmercaptan.
Als Regler können weiterhin Salze des Hydrazins wie Hydraziniumsulfat einge-
setzt werden. Die Mengen an Regler, bezogen auf die zu polymerisierenden
Monomeren, betragen 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew-%.

Sofern man bei der Polymerisation die wasserunlöslichen bzw. gering wasser-
löslichen Monomeren nicht in Form von Komplexen aus Cyclodextrinen und
wasserunlöslichen bzw. gering wasserlöslichen Monomeren der Gruppe (b,c) in
den Reaktor einbringt, kann man die wasserunlöslichen bzw. gering wasserlös-
lichen Monomeren (b,c) in eine wässrige Lösung von Cyclodextrinen und/oder
Cyclodextrinstrukturen enthaltenen Verbindungen zudosieren und in Gegenwart
von Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Reglern der Polymerisation
unterwerfen. Im Reaktionsmedium bilden sich aus den wasserunlöslichen bzw.
gering wasserlöslichen Monomeren (b,c) und den darin anwesenden Cyclo-
dextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenen Verbindungen
Wirt/Gast-Komplexe aus, die die Herstellung einheitlicher Homo- und Copoly-
merisate gestatten. Die Cyclodextrine können auch mit wasserlöslichen Mono-
meren Wirt/Gast - Komplexe bilden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte sind zur
Herstellung von Schäumen und allgemeinen Formmassen geeignet.

Beispiele

Copolymerisation in Präsenz von 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin (Me- β -CD)

Die Copolymere wurden mit Hilfe von IR und NMR analysiert. Die Analyse der Molekulargewichte erfolgte mittels SEC. Die Messungen wurden mit einer Anlage der Firma PSS mit Dimethylformamid als Eluent bei 25 °C durchgeführt. Für die Kalibrierung wurden Polystyrol-Standards verwendet (374 bis 1 000 000 D). Bei einer Flußrate von 1 ml/min wurden 150 μ l einer 0.125 Gew.-%igen Polymer-Lösung in Dimethylformamid auf ein Säulen-System gegeben, welches aus einer HEMA-Säulenkombination der Partikelgröße 10 μ m besteht (Vorsäule Porosität 40 Å, analytischer Säulen Porositäten von 40, 100 und 3000 Å). Die Signale wurden mit einem UV-VIS-Detektor (TSP UV2000, 254 nm) und einem Differentialrefraktometer (Shodex RI-71) gegen Toluol als internen Standard detektiert. Die Auswertung wurde mit Hilfe der Software PSS-WinGPC 4.01 bzw. 6.1 durchgeführt.

Beispiel 1

0,95 g N-Octylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat wurden in 63 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von Me- β -CD in deionisiertem Wasser gelöst (Monomere: Me- β -CD 1 : 1,5) und bei Raumtemperatur (25°C) 1 h unter Stickstoff gerührt. Die klare Reaktionslösung wurde unter Stickstoff auf 50 °C erwärmt. Es wurde eine Lösung von 0,1552 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid eingewogen und in deionisiertem Wasser gelöst. Nun wurden 1 mL der Initiatorlösung in die Reaktionslösung pipettiert, so daß die Initiatorkonzentration bezogen auf die Monomere 1 mol-% betrug. Die Lösung trübte sich bereits nach 1,5 min infolge der Fällungspolymerisation. Nach 2 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 24 % erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit

einem Anteil von 0,47 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 62 900 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 26 300 g/mol und die Polydispersität 2,39.

Beispiel 2

0,95 g N-Octylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat wurden in 126 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von Me- β -CD in deionisiertem Wasser gelöst (Monomere: Me- β -CD 1:3) und bei Raumtemperatur (25 °C) 1 h unter Stickstoff gerührt. Es wurden 0,1298 g Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) und 0,0913 g Natriumpyrosulfit ($Na_2S_2O_5$) eingewogen und in deionisiertem Wasser gelöst. In die Reaktionslösung wurden je 1 mL der Initiatorlösungen pipettiert, so daß die Initiatorkonzentration bezogen auf die Monomere 1 mol-% betrug. Die Lösung trübte sich bereits nach 1 min infolge der Fällungspolymerisation. Nach 2 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 57 % erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,44 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 66 800 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 26 200 g/mol und die Polydispersität 2,55.

Beispiel 3

Die Herstellung und Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 1. Die Polymerisation wurde nach 75 h abgebrochen. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 22 % erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,49 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 59 300 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 28 400 g/mol und die Polydispersität 2,09.

Beispiel 4

Die Herstellung und Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 1. Als Initiator wurde jedoch Kaliumperoxodisulfat verwendet. Die Copolymerisation wurde nach 3 h 20 min abgebrochen. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 51 % erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,57 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 33 000 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 14 000 g/mol und die Polydispersität 2,35.

Beispiel 5

Die Herstellung und Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 4. Jedoch wurden 9,47 g N-Octylmethacrylamid und 6,83 g tert-Butylmethacrylat in 630 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von Me- β -CD in deionisiertem Wasser gelöst. Die Copolymerisation wurde nach 3 h 20 min abgebrochen. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 56 % erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,55 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 328 200 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 65 600 g/mol und die Polydispersität 5,00.

Beispiel 6

In einen 250 mL Dreihalskolben wurden 63 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von Me- β -CD in deionisiertem Wasser gelöst (Monomere: Me- β -CD 1:1,5) vorgelegt. Die Cyclodextrin-Lösung wurde unter Stickstoff auf 50 °C erwärmt. Die Initiatorlösungen wurden analog zu Beispiel 2 hergestellt und hinzugefügt. Aus einem Tropftrichter fügte man tropfenweise 0,95 g N-Octylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat hinzu. Die Lösung trübte sich bereits nach 1 min infolge der Fällungspolymerisation. Nach 2 h 55 min wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 58 % erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit

einem Anteil von 0,51 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 42 100 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 13 900 g/mol und die Polydispersität 3,03.

Beispiel 7

Analog zu Beispiel 4 wurden 0,54 g N-Ethylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat eingesetzt. Nach 4 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 63 % erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,45 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 16 100 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 8 700 g/mol und die Polydispersität 1,87.

Beispiel 8

Analog zu Beispiel 4 wurden 0,84 g N-Benzylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat eingesetzt. Nach 3 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 67 % erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,29 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 60 400 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 13 200 g/mol und die Polydispersität 4,57.

Beispiel 9

Analog zu Beispiel 4 wurden 0,80 g N-Cyclohexylmethacrylamid und 0,68 g tert-Butylmethacrylat eingesetzt. Nach 3 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 50 % erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,29 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 50 200 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 14 000 g/mol und die Polydispersität 3,60.

Beispiel 10

5,02 g tert-Butylmethacrylat wurden in 420 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von Me- β -CD in deionisiertem Wasser gelöst und bei Raumtemperatur (25°C) 15 min unter Stickstoff gerührt. Nun wurden unter Rühren 4,00 g N-Ethylmethacrylamid hinzugefügt (Monomere: Me- β -CD 1:1). Es wurden 0,1910 g Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) und 0,1343 g Natriumpyrosulfit ($Na_2S_2O_5$) eingewogen und in deionisiertem Wasser gelöst. In die Reaktionslösung wurden je 1 mL der Initiatorlösungen pipettiert, so daß die Initiatorkonzentration bezogen auf die Monomere 1 mol-% beträgt. Die Lösung trübte sich bereits nach 1,5 min infolge der Fällungspolymerisation. Nach 4 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 84 % erhalten. Laut Elementaranalyse wurde das Amid mit einem Anteil von 0,43 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 87 500 g/mol, das zahlen-gemittelte Molekulargewicht M_n 21 900 g/mol und die Polydispersität 3,99.

Thermolyse der Copolymeren

Mit Hilfe einer Presse wurden aus den Polymeren innerhalb von 6 min bei einem Druck von 10 bar Preßlinge hergestellt. Diese wurden in einem Autoklaven bei einem Druck von 1 bar Stickstoff erhitzt. Mittels NMR und IR konnten die Polymer-Produkte als Imide identifiziert werden.

Beispiel 11

Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-co-octylmethacrylamid) bei 260 °C mit einer Dauer von 3 h führte zu einem braun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 33 %. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 85 %. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 126 000 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 31 200 g/mol und die Polydispersität 4,03.

Beispiel 12

Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-co-ethylmethacrylamid) bei 250 °C mit einer Dauer von 1,5 h führte zu einem hellbraun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 47 %. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 79 %. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 18 700 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 8 500 g/mol und die Polydispersität 2,19.

Beispiel 13

Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-co-benzylmethacrylamid) bei 260 °C mit einer Dauer von 2 h 25 min führte zu einem braun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 61 %. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 105 100 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 14 000 g/mol und die Polydispersität 7,54.

Beispiel 14

Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-co-cyclohexylmethacrylamid) bei 260 °C mit einer Dauer von 2 h 25 min führte zu einem gelb gefärbten Produkt. Für ein vollständig imidiertes Produkt sollte der durch Elementaranalyse ermittelte Stickstoffgehalt 6,27 betragen. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 51 %. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 88 700 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 15 200 g/mol und die Polydispersität 5,82.

Beispiel 15

Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-co-cyclohexylmethacrylamid) bei 220 °C mit einer Dauer von 245 min führte zu einem gelb gefärbtem Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 12

%. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 44 %. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 41 500 g/mol, das zahlen-gemittelte Molekulargewicht M_n 10 100 g/mol und die Polydispersität 4,09. Die Dichte des erhaltenen Schaums wurde zu 137 kg/m³ bestimmt.

Beispiel 16

Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-co-ethylmethacrylamid) bei 240 °C mit einer Dauer von 141 min führte zu einem hellbraun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 35 %. Laut IR enthält das Endprodukt keine Anhydrid-Funktionen und nur einen ge-ringen Anteil an Amid. Der aus NMR-Messungen bestimmte Imidisierungsgrad betrug 79 %. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 67 400 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 18 300 g/mol und die Polydispersität 3,68. Die Dichte des erhaltenen Schaums wurde zu 306 kg/m³ bestimmt.

Beispiel 17

Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-co-ethylmethacrylamid) bei 250 °C mit einer Dauer von 182 min führte zu einem dunkelbraun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 40 %. Laut IR enthält das Endprodukt geringe Anteile an Anhydrid und Amid. Der aus NMR-Messungen bestimmte Imidisierungsgrad betrug 75 %. Das ge-wichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 97 900 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 18 700 g/mol und die Polydispersität 5,23. Die Dichte des erhaltenen Schaums wurde zu 260 kg/m³ bestimmt.

Beispiel 18

Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-co-ethylmethacrylamid) bei 250 °C mit einer Dauer von 309 min führte zu einem dunkelbraun gefärbten Produkt mit Porenstruktur. Der Massenverlust betrug 29

%. Der aus NMR-Messungen bestimmte Imidisierungsgrad betrug 71 %. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 74 900 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 19 600 g/mol und die Polydispersität 3,82.

In den folgenden Beispielen wurden die Presslinge bei 250°C in einem Schäumschrank thermolysiert.

Beispiel 19

Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-co-ethylmethacrylamid) bei 250 °C mit einer Dauer von 15 min führte zu einem hellbraun gefärbten Produkt. Der Massenverlust betrug 30 %. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 75 %. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 14 800 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 6 800 g/mol und die Polydispersität 2,17.

Beispiel 20

Die Thermolyse einer Probe von Poly(tert-Butylmethacrylat-co-benzylmethacrylamid) bei 250 °C mit einer Dauer von 15 min führte zu einem dunkelbraun gefärbten Produkt. Der Massenverlust betrug 38 %. Der aus der Elementaranalyse bestimmte Imidisierungsgrad betrug 57 %. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht M_w betrug 63 800 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n 14 000 g/mol und die Polydispersität 4,57.

Vergleichsbeispiel 1:

Zu einem Gemisch aus 5700g Methacrylsäure, 4380g Methacrylnitril und 31g Allylmethacrylat wurden als Treibmittel 330g Isopropanol und 100g Formamid zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 4g tert.-Butylperpivalat, 3,2g tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10g tert.-Butylperbenzoat, 10,3g Cumylperneo-

decanoat, 22g Magnesiumoxid, 15g Trennmittel (PAT 1037) und 0,07g Hydrochinon hinzugefügt.

Diese Mischung wurde 68 h bei 40°C und in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50 cm und einer 18,5mm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 32h einem von 32°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h 25min bei 205°C. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 235 kg/m³ auf.

Vergleichsbeispiel 2:

Ein Schaumstoff mit einem Raumgewicht von 71 kg/m³ wurde gemäß DE 33 46 060 hergestellt, wobei 10 Gew.-Teile DMMP als Flammenschutzmittel eingesetzt wurden.

Hierzu wurden einer Mischung aus gleichen Mol-Teilen an 5620g Methacrylsäure und 4380g Methacrylnitril 140g Formamid und 135g Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0g tert.-Butylperbenzoat, 4,0g tert.-Butylperpivalat, 3,0g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10,0g Cumylperneodecanoat als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000g Dimethylmethanphosphonat (DMMP) als Flammenschutzmittel zugelegt. Schließlich enthielt die Mischung 20g Trennmittel (MoldWiz) und 70g ZnO und 0,07g Hydrochinon.

Diese Mischung wurde 92h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50*50cm und einer 2,2cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 215°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 71 kg/m³ auf.

Vergleichsbeispiel 3

Hierzu wurden einer Mischung an 5700g Methacrylsäure und 4300g Methacrylnitril 140g Formamid und 135g Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0g tert.-Butylperbenzoat, 4,0g tert.-Butylperpivalat, 3,0g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10g Cumylperneodecanoat als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000g Dimethylmethanphosphonat (DMMP) als Flammenschutzmittel beigelegt. Schließlich enthielt die Mischung 15g Trennmittel (PAT) und 70g ZnO und 0,07g Hydrochinon. Diese Mischung wurde 92h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50*50cm und einer 2,2cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 220°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 51 kg/m³ auf.

Vergleichsbeispiel 4

Es wurde im Wesentlichen verfahren, wie im Fall des Vergleichsbeispiel 2, außer daß die Schäumung bei 210°C erfolgte und das Raumgewicht des erhaltenen Schaumes daraufhin 110 kg/m³ betrug.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus gering wasserlöslichen Monomeren und ggf. wasserunlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomere in einem Verdünnungsmittel

dadurch gekennzeichnet, dass

man die Polymerisation in Wasser als Verdünnungsmittel durchführt und die Monomeren in Form von Komplexen aus Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l bei 20°C wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren im Molverhältnis a:b von 1:10 bis 10:1 einsetzt oder die Monomeren in Gegenwart von bis zu 10 mol bezogen auf 1 mol der Summe der Monomere a + b an Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstruktur enthaltenden Verbindungen polymerisiert und durch Thermolyse zu Polymethacrylimiden umsetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus gering wasserlöslichen Monomeren und ggf. wasserunlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomere in einem Verdünnungsmittel

dadurch gekennzeichnet, dass

man die Polymerisation in Wasser als Verdünnungsmittel durchführt und die Monomeren in Form von Komplexen aus Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und

wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l bei 20°C wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren im Molverhältnis a:b von 1:5 bis 5:1 einsetzt oder die Monomeren in Gegenwart von bis zu 5 mol bezogen auf 1 mol der Summe der Monomere a + b an Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinenstruktur enthaltenden Verbindungen polymerisiert und durch Thermolyse zu Polymethacrylimiden umgesetzt.

3. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus gering wasserlöslichen Monomeren und ggf. wasserunlöslichen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomere in einem Verdünnungsmittel

dadurch gekennzeichnet, dass

man die Polymerisation in Wasser als Verdünnungsmittel durchführt und die Monomeren in Form von Komplexen aus Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinstrukturen enthaltenden Verbindungen und wasserunlöslichen oder höchstens bis zu 20 g/l bei 20°C wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren im Molverhältnis a:b von 1:2 bis 2:1 einsetzt oder die Monomeren in Gegenwart von bis zu 5 mol bezogen auf 1 mol der Summe der Monomere a + b an Cyclodextrinen und/oder Cyclodextrinenstruktur enthaltenden Verbindungen polymerisiert und durch Thermolyse zu Polymethacrylimiden umgesetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Cyclodextrin und/oder Cyclodextrin enthaltende Komponente α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin und/oder 2,6-Dimethyl- β -Cyclodextrin einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, dass

man als Cyclodextrin und/oder Cyclodextrin enthaltende Komponente 2,6-Dimethyl- β -Cyclodextrin einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei als Monomer (a) tert.-Butylmeth-acrylat verwendet wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet, daß

man als Monomer (b) N-alkylsubstituierte Methacrylamide oder Methacryloyl-Derivate der Aminosäuren einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei als Monomer (a) tert.-Butylmethacrylat und als Monomer (b) N-alkylsubstituierte Methacrylamide oder Methacryloyl-Derivate der Aminosäuren einsetzt.
9. Verfahren zur Herstellung von substituierten Polymethacrylimiden durch Thermolyse von Polymerisaten hergestellt nach einem der in den Ansprüchen 1 bis 8 beschriebenen Verfahren in der Art, daß die Polymerisate durch Erhitzen zur Struktur II aminolysiert werden.
10. Verfahren zur Herstellung von substituierten Polymethacrylimiden durch Thermolyse von Polymerisaten hergestellt nach einem der in den Ansprüchen 1 bis 8 beschriebenen Verfahren in der Art, daß die Polymerisate durch Erhitzen zur Struktur II aminolysiert und durch die Abspaltung gasförmiger Reaktionsprodukte geschäumt werden.
11. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 10 erhältlichen, gegebenenfalls substituierten Polymethacrylimide zur Herstellung von allgemeinen Formmassen
12. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 11 erhältlichen, gegebenenfalls substituierten Polymethacrylimide zur Herstellung von Schäumen.

13. Verwendung der nach Anspruch 11 erhältlichen allgemeinen Formmassen zur Herstellung von Schäumen.
14. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 10 erhältlichen substituierten Polymethacrylimiden zur Verwendung bzw. Herstellung von Beschichtungsmitteln.
15. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 11 erhältlichen substituierten Polymethacrylimide zur Verwendung bzw. Herstellung von Membranmaterialien.
16. Verwendung der nach den Ansprüchen 10, 12 und 13 genannten Schäume in Sandwichkonstruktionen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/11487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/52 C08F220/54 C08F2/00 C08F2/10 C08F8/48
C08J9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 710 675 A (ROHM & HAAS) 8 May 1996 (1996-05-08) cited in the application claim 1	1-16
A	WO 97 09354 A (KISTENMACHER AXEL ; BASF AG (DE); BORN MARKUS (DE); JEROMIN JULIA ()) 13 March 1997 (1997-03-13) cited in the application claim 1	1-16
A	EP 0 146 892 A (ROEHM GMBH) 3 July 1985 (1985-07-03) cited in the application claim 1	1-16
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 2003

Date of mailing of the international search report

17/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kraill, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/11487

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 576 971 A (BAUMGARTNER EHRENFRIED ET AL) 18 March 1986 (1986-03-18) cited in the application claim 1 ---	1-16
A	US 3 632 797 A (BOARDMAN FRANKLIN) 4 January 1972 (1972-01-04) cited in the application claim 1 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/11487

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0710675	A	08-05-1996	US 5521266 A	28-05-1996
			AU 705906 B2	03-06-1999
			AU 3442395 A	09-05-1996
			BR 9504598 A	27-05-1997
			CA 2161620 A1	29-04-1996
			CN 1133849 A , B	23-10-1996
			CN 1275582 A	06-12-2000
			DE 69521009 D1	28-06-2001
			DE 69521009 T2	15-11-2001
			EP 0710675 A2	08-05-1996
			ES 2157303 T3	16-08-2001
			FI 954863 A	29-04-1996
			JP 8208727 A	13-08-1996
			RU 2177953 C2	10-01-2002
			SG 54088 A1	16-11-1998
			US 5710226 A	20-01-1998
			US 5760129 A	02-06-1998
			ZA 9508846 A	25-07-1996
WO 9709354	A	13-03-1997	DE 19533269 A1	13-03-1997
			WO 9709354 A1	13-03-1997
			EP 0848722 A1	24-06-1998
EP 0146892	A	03-07-1985	DE 3346060 A1	04-07-1985
			CA 1238150 A1	14-06-1988
			DE 3462405 D1	02-04-1987
			EP 0146892 A2	03-07-1985
			JP 1792191 C	14-10-1993
			JP 5001294 B	07-01-1993
			JP 60155244 A	15-08-1985
			US 4576971 A	18-03-1986
US 4576971	A	18-03-1986	DE 3346060 A1	04-07-1985
			CA 1238150 A1	14-06-1988
			DE 3462405 D1	02-04-1987
			EP 0146892 A2	03-07-1985
			JP 1792191 C	14-10-1993
			JP 5001294 B	07-01-1993
			JP 60155244 A	15-08-1985
US 3632797	A	04-01-1972	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11487

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F220/52 C08F220/54 C08F2/00 C08F2/10 C08F8/48
C08J9/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 710 675 A (ROHM & HAAS) 8. Mai 1996 (1996-05-08) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-16
A	WO 97 09354 A (KISTENMACHER AXEL ; BASF AG (DE); BORN MARKUS (DE); JEROMIN JULIA () 13. März 1997 (1997-03-13) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-16
A	EP 0 146 892 A (ROEHM GMBH) 3. Juli 1985 (1985-07-03) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-16
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Februar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krail, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intel onales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11487

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 576 971 A (BAUMGARTNER EHRENFRIED ET AL) 18. März 1986 (1986-03-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	1-16
A	US 3 632 797 A (BOARDMAN FRANKLIN) 4. Januar 1972 (1972-01-04) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11487

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0710675	A	08-05-1996	US 5521266 A	28-05-1996
			AU 705906 B2	03-06-1999
			AU 3442395 A	09-05-1996
			BR 9504598 A	27-05-1997
			CA 2161620 A1	29-04-1996
			CN 1133849 A , B	23-10-1996
			CN 1275582 A	06-12-2000
			DE 69521009 D1	28-06-2001
			DE 69521009 T2	15-11-2001
			EP 0710675 A2	08-05-1996
			ES 2157303 T3	16-08-2001
			FI 954863 A	29-04-1996
			JP 8208727 A	13-08-1996
			RU 2177953 C2	10-01-2002
			SG 54088 A1	16-11-1998
			US 5710226 A	20-01-1998
			US 5760129 A	02-06-1998
			ZA 9508846 A	25-07-1996
WO 9709354	A	13-03-1997	DE 19533269 A1	13-03-1997
			WO 9709354 A1	13-03-1997
			EP 0848722 A1	24-06-1998
EP 0146892	A	03-07-1985	DE 3346060 A1	04-07-1985
			CA 1238150 A1	14-06-1988
			DE 3462405 D1	02-04-1987
			EP 0146892 A2	03-07-1985
			JP 1792191 C	14-10-1993
			JP 5001294 B	07-01-1993
			JP 60155244 A	15-08-1985
			US 4576971 A	18-03-1986
US 4576971	A	18-03-1986	DE 3346060 A1	04-07-1985
			CA 1238150 A1	14-06-1988
			DE 3462405 D1	02-04-1987
			EP 0146892 A2	03-07-1985
			JP 1792191 C	14-10-1993
			JP 5001294 B	07-01-1993
			JP 60155244 A	15-08-1985
US 3632797	A	04-01-1972	KEINE	